

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-277308

(P2003-277308A)

(43)公開日 平成15年10月2日(2003.10.2)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 7 C 39/15		C 0 7 C 39/15	4 H 0 0 6
37/20		37/20	4 H 0 3 9
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数15 書面 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2002-119916(P2002-119916)

(22)出願日 平成14年3月19日(2002.3.19)

(71)出願人 502145092

本田 壽男

東京都あきる野市二宮1562-34番地

(72)発明者 本田 壽男

東京都あきる野市二宮1562-34番地

Fターム(参考) 4H006 AA01 AC21 AC25 BA66 BB31

BC10 BC31 BC40 FC52 FE13

GP03

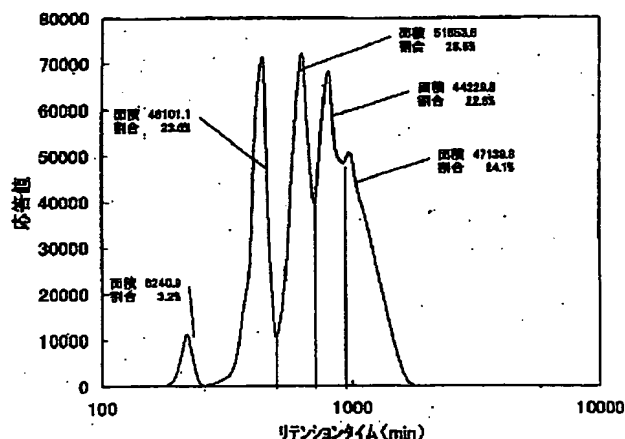
4H039 CA19 CF30 CG10

(54)【発明の名称】 低分子量レゾルシンホルムアルデヒド反応生成物

(57)【要約】

【課題】 レゾルシンホルムアルデヒド樹脂の前駆的予備重縮合体は流動性を出す為に出来るだけ低分子量である方が都合がよい。その為にレゾルシンに対するホルムアルデヒドの反応量を少なくしている。しかし低分子量にする程、いろいろの弊害を生じる未反応のレゾルシンの含量が多くなる。

【解決手段】 本発明はレゾルシンとホルムアルデヒドを酸性触媒下で反応させる場合に分子量調節剤を加えて水中で反応させ、必要であればさらにレゾルシン洗浄液で生成物を洗浄する事により、図1に示す様に未反応レゾルシンの含量が少なく且つ流動性に優れた低分子量レゾルシンホルムアルデヒド反応生成物を提供する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 分子量調節剤の存在下、レゾルシンとホルムアルデヒドを酸性触媒を使用し水中で反応させて得られる低分子量レゾルシンホルムアルデヒド反応生成物。

【請求項 2】 分子量調節剤がそれを構成する陰イオンがホフマイスター順列において塩素イオン以上の水和性を有する陰イオンであり、陽イオンが同順列において一価の場合はナトリウムイオン以上、二価の場合はカルシウムイオン以上の水和性を示す陽イオンであるところの塩である請求項 1 記載の低分子量レゾルシンホルムアルデヒド反応生成物。

【請求項 3】 分子量調節剤が塩化カルシウムである請求項 1 記載の低分子量レゾルシンホルムアルデヒド反応生成物。

【請求項 4】 酸性触媒が塩酸である請求項 1 記載の低分子量レゾルシンホルムアルデヒド反応生成物。

【請求項 5】 分子量調節剤の量がレゾルシンに 1.0 モルに対して 0.1 モルから 10.0 モルの間である請求項 1 記載の低分子量レゾルシンホルムアルデヒド反応生成物。

【請求項 6】 ホルムアルデヒドの反応量がレゾルシン 1.0 モルに対して 0.2 モルから 0.8 モルの間である請求項 1 記載の低分子量レゾルシンホルムアルデヒド反応生成物。

【請求項 7】 反応温度が大気圧下では 0℃以上 100℃以下である請求項 1 記載の低分子量レゾルシンホルムアルデヒド反応生成物。

【請求項 8】 分子量調節剤の存在下、レゾルシンとホルムアルデヒドを酸性触媒を使用し水中で反応させて析出した反応生成物をレゾルシン洗浄液で洗浄して得られる低分子量レゾルシンホルムアルデヒド反応生成物。

【請求項 9】 レゾルシン洗浄液が濃度 35 重量%以上 45 重量%以下の塩化カルシウム水溶液である請求項 8 記載の低分子量レゾルシンホルムアルデヒド反応生成物。

【請求項 10】 分子量調節剤がそれを構成する陰イオンがホフマイスター順列において塩素イオン以上の水和性を有する陰イオンであり、陽イオンが同順列において一価の場合はナトリウムイオン以上、二価の場合はカルシウムイオン以上の水和性を示す陽イオンであるところの塩である請求項 8 記載の低分子量レゾルシンホルムアルデヒド反応生成物。

【請求項 11】 分子量調節剤が塩化カルシウムである請求項 8 記載の低分子量レゾルシンホルムアルデヒド反応生成物。

【請求項 12】 酸性触媒が塩酸である請求項 8 記載の低分子量レゾルシンホルムアルデヒド反応生成物。

【請求項 13】 分子量調節剤の量がレゾルシンに 1.0 モルに対して 0.1 モルから 10.0 モルの間である請求項 8 記載の低分子量レゾルシンホルムアルデヒド反

応生成物。

【請求項 14】 ホルムアルデヒドの反応量がレゾルシン 1.0 モルに対して 0.2 モルから 0.8 モルの間である請求項 8 記載の低分子量レゾルシンホルムアルデヒド反応生成物。

【請求項 15】 反応温度が大気圧下では 0℃以上 100℃以下である請求項 8 記載の低分子量レゾルシンホルムアルデヒド反応生成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は低分子量レゾルシンホルムアルデヒド反応生成物に関する。さらに詳しくは、本発明はレゾルシンとホルムアルデヒドの低分子量重縮合体であり、レゾルシンホルムアルデヒド樹脂の前駆的予備重縮合体を構成する低分子量レゾルシンホルムアルデヒド反応生成物に関する。本発明でいう低分子量レゾルシンホルムアルデヒド反応生成物とはその成分分子中のレゾルシン核が多くとも六個以下であるレゾルシンとホルムアルデヒドの反応生成物であり、且つ分子量分布を有する多分子集合体を指すものとする。

【0002】

【従来の技術】 レゾルシンホルムアルデヒド樹脂は接着剤、塗料、硬化剤、表面処理剤、コート剤等として用いられる。そして出発物質つまり原料のレゾルシンが常温の水に溶解し、硬化反応の後には不溶不融の樹脂に変化し、その硬化速度が速いので大変有用な樹脂である。本樹脂の使用法としては原料のレゾルシンとホルムアルデヒドにアルカリ性触媒又は酸性触媒を加えてそのまま使用ヶ所で加熱反応硬化させて用いる場合が多いが、硬化初期の流動性や被覆性を重視する場合はレゾルシンホルムアルデヒド樹脂の前駆的予備重縮合体を使用する場合がある。

【0003】 この前駆的予備重縮合体はレゾルシンに対して低モル比量のホルムアルデヒドを酸性触媒下に反応させて得られる。流動性を確保するにはこの前駆的予備重縮合体の平均重縮合度が低い事が望ましい。その為には、ホルムアルデヒドの量をレゾルシンに対して十分に少なくする必要がある。生成物の重縮合度分布はレゾルシンとホルムアルデヒドのモル比の関数として下記の理論式で表す事が出来る。

【0004】

【数 1】

$$D = nP (n-1, 0) (1, 0-P) 2, 0$$

【0005】 この式はレゾルシンとホルムアルデヒドの酸性触媒下のノボラック型の反応が完全に終了し、レゾルシン及びホルムアルデヒドは共に二官能分子であり、ホルムアルデヒドの二つの結合の手はレゾルシンと結合しているものと仮定している。ここで D はレゾルシン 1 モルに対してホルムアルデヒドを P モル反応させた場合の分子中に n 個のレゾルシン核を有する反応生成物の反

応生成物全量に対する重量割合つまり重量分率を示す。
 n は反応生成物がレゾルシンの何量体であるかを示す事になるから重縮合度の目安になる。ここで $n=1$ の生成物は未反応のレゾルシンを表すから、 $n=1$ の時の D は未反応レゾルシンの重量分率を示す事になる。次に種々

の P 及び n に対応する D の計算値並びに実測値を下記表1示す。

【0006】

【表1】

番号	データ種別	P	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$
1	計算値	0.193	0.65	0.25	0.07	0.02	0.01	0.00
2	計算値	0.291	0.50	0.29	0.13	0.05	0.02	0.01
3	計算値	0.387	0.38	0.29	0.17	0.09	0.04	0.02
4	計算値	0.584	0.17	0.20	0.18	0.14	0.10	0.07
5	実測値	0.387	0.31	0.30	0.16	0.13	0.09	0.00

【0007】この表の番号1、2、3、4は P と n の値を変えた場合の上式による D の計算結果を示す。番号5は後述する比較例のゲルパーミエーションクロマトグラフィ（以下G. P. Cと略する。）実測値の各ピーク面積から割り出したデータであるが、同じ値の P の場合の番号3のデータと概ね一致している。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上表から自明であるように前駆的予備重縮合体を低分子化するにはホルムアルデヒドのレゾルシンに対するモル比を下げる事が最も効果的である。しかし当然の事ながらここには大きな障害がある。それは未反応のレゾルシンが多量に残留する事である。レゾルシンは常温では結晶しているがかなり昇華性が強く、加熱硬化時に気化するので作業現場では注意しなければならない。さらに硬化後も未反応レゾルシンが残留する可能性を払拭出来ず製品性能にも悪影響をもたらす。従って従来は前駆的予備重縮合体から抽出その他の方法で未反応レゾルシンを除去する面倒にして複雑な二段、三段の操作が行われてきたが、その効果は十分とは云えない。本発明は一段の反応操作で未反応レゾルシン含量が極めて低く、且つ流動性に優れた低分子量レゾルシンホルムアルデヒド反応生成物を提供する事を目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明においてはレゾルシンとホルムアルデヒドを水中で反応させるに当たり、分子量調節剤という物質を加える事にした。本発明者はこの分子量調節剤により反応生成物の分子量を好みの大きさに調節する事が可能である事を見出した。

【0010】一般に多くの場合、流動性を確保するには一分子中に二個乃至三個のレゾルシンが結合している反



陽イオンにおいては

一価の場合 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$
 二価の場合 $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$

【0014】具体的にはクエン酸ナトリウム、クエン酸カルシウム、酒石酸ナトリウム、酒石酸カルシウム、酢

酸生成物、言い換えればレゾルシンの二量体や三量体を多量に得る事が望ましい。つまり表1において $n=2$ 又は $n=3$ の D の値を大きくする事が反応生成物の流動性を大きくするために効果がある。従って本発明においてはその目的にそう形で分子量調節剤の種類と量を選択すれば良い。

【0011】本発明のもう一つの利点は従来の方法ではホルムアルデヒドの量を増せば高分子量の生成物が増加するので流動性が確保できなかったのに対し、本発明方法では分子量調節剤によって分子量の増大が抑制されるからレゾルシンに対するホルムアルデヒドの投入量を従来よりも増加できる事である。これはバッチ当たりの収量が増加する事につながる。また従来の方法では抽出その他の方法で未反応レゾルシンを除去したとしても未反応レゾルシンの量が多いのでそれだけ収量は減少する。本発明では未反応レゾルシンの量が極めて少ないのでその様な事にはならない。

【0012】本発明でいう分子量調節剤とはレゾルシンホルムアルデヒド反応生成物の分子量を調節するある種の塩である。塩とは陽イオンと陰イオンが電荷を中和する形で生じた化合物の総称であるが、本発明における分子量調節剤とは陰イオンがホフマイスター順列において塩素イオン以上の水和性を有する陰イオンであり、陽イオンが同順列において一価の場合はナトリウムイオン以上、二価の場合はカルシウムイオン以上の水和性を示す陽イオンであるところの塩である。ホフマイスター順列とはホフマイスターが1888年に発表した各イオンの水和性の程度を示す順列である。それを下記の化1に示す。

【0013】

【化1】陰イオンにおいては

酸ナトリウム、酢酸カルシウム、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム等が本発明で分子量調節剤として使用できる。中でも塩化カルシウムが効果の点と取り扱いの容易な事から本発明では最も優れた分子量調節剤である。

【0015】レゾルシンとホルムアルデヒドを水中で反応させると、表1に示したようにレゾルシンとホルムアルデヒドの量的な比率に応じてある確率で低分子から高分子までの生成物が得られる。しかしそこに分子量調節剤が存在すると、生成物が高分子になる過程で水に対する溶解度が急激に低下するので、反応が進行し生成物がある一定の分子量に達するとその生成物分子は析出する。析出した生成物とホルムアルデヒドの反応速度は水中に未だ残存しているレゾルシンや反応生成途上の化合物とホルムアルデヒドとの反応速度に比べると格段に遅いと考えるのが妥当である。

【0016】従ってレゾルシンの二量体や三量体が析出するように分子量調節剤の種類と量を選択すればこれらの成分が多量に含まれる生成物が得られる事になる。反応が進行すれば勿論レゾルシンや反応生成途上の化合物の系中の濃度は低下していくので、上記二量体や三量体の溶解度も上昇し、より高分子量の生成物が析出する様になる。しかしそれでも従来の方法に比べれば高分子量生成物の量は少ない。かくして析出した生成物を分取すれば、未反応レゾルシンは系中即ち反応溶液中に残されるので生成物の中の未反応レゾルシンは非常に少ない。正確に言えば反応生成物中の未反応レゾルシン量は析出した生成物が含有する水分に溶解しているレゾルシンの量だけになる。

【0017】本発明において分子量調節剤の量はこれを無水塩として計算した場合、レゾルシンに1.0モルに対して0.1モルから10.0モルの間、好ましくは0.5モルから6.0モルの間、さらに好ましくは2.0モルから5.0モルの間である。分子量調節剤が少ないと効果が無く、多すぎるとレゾルシン自体が温度を上げても溶解しなくなる。

【0018】ホルムアルデヒドの量はレゾルシン1.0モルに対して0.2モルから0.8モルの間、好ましくは0.3モルから0.7モルの間である。ホルムアルデヒドの量が少ないと収量が少なく、多すぎると高分子側の生成物が多くなる。レゾルシンの水に対する濃度は5.0重量%から50.0重量%の間、好ましくは10.0%から30.0%の間である。レゾルシンの濃度が低すぎると分子量調節剤の効果が小さくなり且つ収量も少ない。濃度が高すぎるとレゾルシンの溶解に温度を上げる必要がある。粘度も上昇するのでいろいろの意味で好ましくない。

【0019】反応触媒には無機酸、有機酸のいずれも使用できる。その中で最も使用し易いのは塩酸である。反応触媒の量はレゾルシン1.0モルに対して0.0001モルから0.1モルの間であり、好ましくは0.005から0.03モルの間である。触媒の量が少ないと反応に時間がかかり、多すぎると反応速度が大きくなり分子量の調節が十分になされない。反応生成物が飽和濃度に達した後、析出するまでにはある程度の時間を要する

からである。

【0020】反応温度は大気圧下の条件では0℃以上100℃以下の温度で可能であるが、好ましくは30℃以上70℃以下の条件が良い。温度が低いと分子量調節剤が存在する場合レゾルシンが溶解しない時もある。温度が高いと反応速度が速くなりすぎるばかりでなく、目的とする反応生成物が分子量調節剤が存在しても析出しなくなる恐れがある。反応温度としては、レゾルシンが溶解し、レゾルシンの二量体や三量体は析出する温度に設定する事が重要である。

【0021】析出した反応生成物は圧搾濾過等の方法で十分に反応母液を絞り出すのが良いが、完全に母液を除去する事はできないので、母液に含まれている未反応レゾルシンは残留する。用途によってこの程度の量も問題になる場合は、レゾルシンは溶解するがレゾルシンの二量体や三量体は溶解しないレゾルシン洗浄液で反応生成物を洗浄すればよい。レゾルシン洗浄液は分子量調節剤を適当な濃度にした水溶液である。塩化カルシウムを用いる場合は35から45重量%程度の濃度が良い。除去した反応母液は再度使用する事ができるのも本発明の利点の一つである。

【0022】分子量調節剤は反応生成物ケーキ中に含まれる反応母液あるいはレゾルシン洗浄液の量に応じて反応生成物中に残留する。用途によってこの事が問題になる場合は通常公知の方法で分子量調節剤を除去すれば良い。例えば反応生成物は溶解するが分子量調節剤は溶解しない溶媒を用いる選択溶媒法、イオン交換法、イオン交換膜電気透析法、分子量調節剤の陽イオンと反応して不溶化する試薬を投入する沈澱法等々がある。分子量調節剤が塩化カルシウムの場合は選択溶媒法として2-ブタノン等を用いる事ができる。

【0023】次に本発明の実施例によってさらに具体的に本発明を説明するが、本実施例は本発明の典型的一例を示すのであって、本発明の範囲内においていろいろの変化適用例が存在する事を否定するものではない。

【0024】

【発明の実施例】無水塩化カルシウム213.80grを反応フラスコ中の蒸留水332.25grに溶解し、レゾルシン78.75grと触媒として36%塩酸0.9grを投入した。溶液を70℃まで加熱し均一な溶液とした後50℃まで冷却し、この温度で37%ホルムアルデヒド水溶液33.0grを攪拌しながら5時間かけて滴下した。その後1時間同じ状態を保った。この時レゾルシン1.0モルに対してホルムアルデヒドを0.584モル投入した事になる。フラスコ中には反応生成物ケーキが多量に析出していた。常温まで冷却した後濾過して反応母液を除去した。次に39.0%の塩化カルシウム水溶液500.0grに反応生成物ケーキを投入し50℃で1時間攪拌した。その後直ちに濾過して洗浄液を除去した。さらに反応生成物を減圧乾燥した後300

grの2-ブテンに溶解し濾過して析出した塩化カルシウムを除去した。再び減圧蒸留して2-ブテンを除去した。得られた反応生成物は83.0grであった。

【0025】反応生成物は50℃で完全に水に溶解し、常温まで冷却しても析出しなかった。これから反応生成物は比較的分子量の成分で構成されている事がわかる。反応生成物の構成内容をさらに詳細に精密に調査するためG. P. Cにかけた。測定結果は図1に示した。図は横軸にリテンションタイム（保持時間）、縦軸に応答値を示している。図中各ピークの添え字は各ピークの積分面積とそれから計算した各ピーク成分の割合（%）を示している。一番左のピークは未反応レゾルシンのピークである。この事は別途レゾルシン単体の測定でレゾルシンのピークがこの位置に現れるのを確認している。この結果から未反応レゾルシンの含量が少なく且つ低分子量の成分が豊富なレゾルシンホルムアルデヒド反応生成物が得られた事がわかる。

【0026】G. P. C測定条件を下記に示す。

流体 テトラヒドロフラン

流速 1ml/min

カラム Shodex KF-6+Shodex KF

-803+Shodex KF-802

温度 40℃

射出量 50μl

（但しShodex KF-6, Shodex KF-803, Shodex KF-802は商品名である。）

【0027】

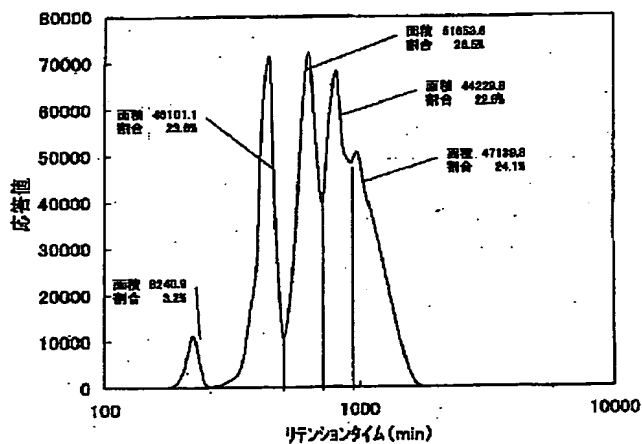
【比較例】塩化カルシウムを使用せず、ホルムアルデヒドの量をレゾルシン1.0モルに対して0.384モル投入した以外は全て実施例と同じ条件で反応させた。反応後減圧蒸留して水を除去した。次に反応生成物をG. P. Cにかけた。測定結果を図2に示す。この結果から分子量調節剤塩化カルシウムを使用しない場合は未反応レゾルシンを多量に含有しているのが分かる。表1の番号5のデータはこの結果を記入している。但し図2の左から二番目の微少なピークは無視している。

【図面の簡単な説明】

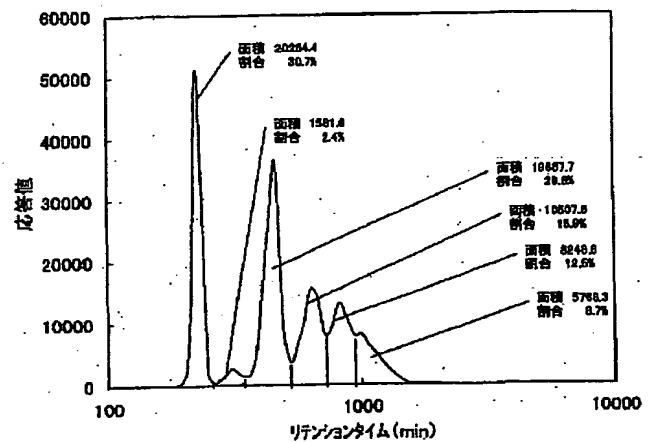
【図1】実施例の反応生成物のG. P. C測定結果を示す図である。

【図2】比較例の反応生成物のG. P. C測定結果を示す図である。

【図1】



【図2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.